

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 806 100**

②1 N° d'enregistrement national : **00 03118**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 30 B 35/00, C 30 B 11/00 // C 30 B 29/10

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 10.03.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.09.01 Bulletin 01/37.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR et CENTRE NATIONAL  
D'ETUDES SPATIALES — FR.

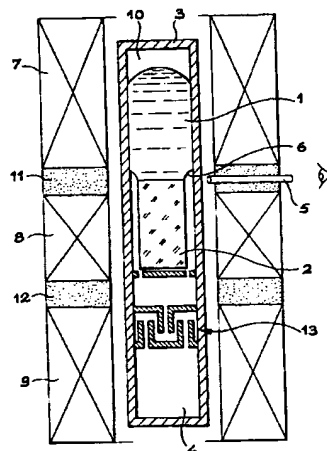
⑦2 Inventeur(s) : DUFFAR THIERRY, DUSSERRE  
PIERRE et GIACOMETTI NATHALIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤4 DISPOSITIF ET PROCEDE DE CRISTALLOGENESE.

⑤7 Le dispositif proposé avec cette invention comprend  
une ampoule (4) au fond d'un creuset (3) de cristallogénèse  
par solidification progressive d'un liquide, et un moyen de  
chauffage particulier (9) pour régler la température du volume  
de cette poche gazeuse et instaurer une surpression au  
fond du creuset par rapport au sommet pour garantir une  
contraction du cristal (2) au moment de sa solidification et  
éviter les défauts dans les cristaux. En supprimant un circuit  
de réglage de pression reliant ces deux régions extrêmes  
pour établir directement la surpression, on simplifie grandement  
la disposition tout en évitant des condensations de  
portions vaporisées du cristal dans des tuyauteries.



FR 2 806 100 - A1



BEST AVAILABLE COPY

**DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE CRISTALLOGÉNÈSE****DESCRIPTION**

Cette invention a trait à un dispositif et à un procédé de cristallogenèse, dans lequel un corps  
5 liquéfié de la composition du cristal à former est enfermé dans un creuset et laissé à se solidifier en présence d'un germe ayant la structure cristalline à créer, afin que cette structure soit reproduite par le corps à mesure qu'il se solidifie. Dans une variante du  
10 procédé, un lingot du corps est déposé à l'état solide dans le creuset et on le liquéfie par tranches par un moyen de chauffage mobile le long du creuset en s'éloignant du germe : le corps se solidifie progressivement à partir du germe, dont il prend encore  
15 la structure cristalline. Le corps d'origine ainsi transformé en cristal est ensuite récupéré en ouvrant le creuset. Plusieurs expressions concrètes de ces procédés ont été conçues dans l'industrie.

Le brevet français 2 757 184, qui constitue  
20 l'art antérieur connu le plus proche, enseigne que la solidification du cristal cause certaines difficultés puisque son coefficient de contraction est différent de celui du creuset quand il se refroidit, ce qui produit des contraintes mécaniques, des défauts dans les  
25 cristaux et parfois une rupture du creuset, même s'il se contracte moins que le cristal, puisqu'il adhère à lui. Ce brevet enseigne aussi qu'une solution peut être trouvée en produisant une pression de gaz plus forte dans une partie de fond du creuset, où le cristal se

forme, que dans une partie de sommet du creuset, qui surplombe le liquide et est aussi occupée par du gaz. Cette surpression produit automatiquement une contraction de la section du cristal au moment de sa solidification, et donc un jeu entre le cristal et le creuset, qui s'élève avec le niveau de l'interface cristal-liquide à mesure que la solidification progresse.

Cette invention-ci constitue un perfectionnement de la précédente : si le procédé connu permet d'obtenir les objectifs affirmés, il présente certains inconvénients dus à l'existence de canalisations menant aux deux régions extrêmes du creuset et permettant d'y instaurer la différence de pression souhaitée. Il faut d'abord admettre que cette greffe d'un circuit de gaz sur le creuset impose des modifications de l'appareillage et perturbe quelque peu les échanges de chaleur ; mais surtout, on observe des condensations du corps devant former le cristal dans des parties froides des tuyauteries quand ces corps ont une tension de vapeur élevée, comme CdTe, GaAs, InP, GaP en particulier. La composition du cristal peut en être affectée, et les tuyauteries finissent par être bouchées. Il serait concevable de maintenir l'ensemble du circuit de gaz à une température suffisante pour interdire la condensation de ces corps, mais les difficultés techniques seraient considérables à cause de l'élévation de cette température (1000°C par exemple), et il n'existe pas de capteur de pression, pourtant nécessaire pour régler la différence de pression, qui résisterait à une telle chaleur.

Un objet essentiel de l'invention est donc de se passer du circuit de gaz sans renoncer à l'effet bénéfique de la différence de pression entre les deux parties du creuset. On utilise désormais un creuset  
5 fermé mais muni d'une poche gazeuse, appelée ampoule, chauffée par un moyen particulier et réglable qui permet d'y modifier à volonté la température du gaz. L'ampoule communique à la partie de fond du creuset et y établit la surpression voulue grâce au chauffage de  
10 son contenu. On remplace donc un réglage de pression par un réglage de température, plus facile à accomplir en pratique. Une observation visuelle de la solidification, et en particulier de l'interface cristal-liquide, permet de s'assurer de la bonne  
15 qualité de la surpression sans recourir à un capteur.

On passe maintenant au commentaire de la figure unique, qui illustre une réalisation possible de l'invention. Le corps objet de la cristallogenèse comprend une portion liquide 1 surmontant un cristal 2  
20 solidifié dans un creuset 3 clos, de forme cylindrique et dressée ou inclinée. Le volume du creuset 3 inoccupé par le liquide 1 et le cristal 2 est rempli d'un gaz neutre, qui ne réagit pas avec l'échantillon. La région de fond du creuset 3 est occupée par une ampoule 4 de  
25 ce gaz qui permet d'appliquer une différence de pression entre la région de fond du creuset 3 et une région de sommet 10 surplombant le liquide 1 et aussi rempli du gaz neutre.

Un dispositif de chauffage comprend trois  
30 fours 7, 8 et 9 superposés, environnant le creuset 3 et séparés par des couches isolantes 11 et 12. Les deux

premiers fours 7 et 8 sont usuels dans l'art et permettent de réaliser un procédé de solidification de Brigdman, le four supérieur 7 étant maintenu à une température supérieure à celle du four médian 8 et l'interface entre le cristal 2 et le liquide 1 étant située à la frontière entre les fours 7 et 8. Le four inférieur 9 est affecté au chauffage du gaz dans l'ampoule 4 et au réglage de sa pression en faisant varier la température. La pression de gaz dans la région de sommet 10 s'ajuste aux conditions de volume et de température à cet endroit, mais une surpression se maintient dans la région de fond du creuset en raison du chauffage plus fort du contenu de l'ampoule 4. La suffisance de cette surpression peut être vérifiée en examinant la forme du ménisque 6 formé par le liquide 1 à l'endroit de son raccordement avec le cristal 2 : un ménisque concave sera la preuve d'une surpression suffisante. Le moyen d'observation utilisé peut être une fibre optique 5 traversant localement la couche d'isolant 11. Le four inférieur 9 est réglé pour rendre le chauffage qu'il produit plus ou moins intense en fonction de la forme du ménisque 6. Enfin, la référence 13 désigne un joint à labyrinthe composé de chicanes qui imposent un trajet sinueux aux écoulements de gaz entre l'ampoule 4 et la région de fond du creuset 3 qui est adjacente au cristal 2, afin de contrarier les échanges de chaleur entre ces deux volumes sans nuire à la communication des pressions.

Dans un exemple concret, on effectua la croissance d'un monocristal de CdTe de 10 m de long et de 5 cm de diamètre selon la méthode de Brigdman. Le

creuset 3 était en verre de silice transparent et un germe monocristallin de diamètre très légèrement inférieur à celui du creuset fut placé sous la charge à solidifier. Au début de la solidification, la tension de vapeur du liquide était de 1,5 atmosphère dans la région de sommet 10, qui était portée à une température d'environ 1150°C alors que la tension de vapeur au niveau du ménisque 6 était d'une atmosphère à la température de fusion du CdTe de 1100°C. La pression dans l'ampoule 4 devait donc assurer et la pression de 1,5 atmosphère dans la région de sommet 10 et la surpression de la région de fond du creuset 3 pour former la contraction du cristal 2 et le ménisque 6. De l'argon à 0,4 atmosphère avait été insufflé dans le creuset 3 avant de le sceller. Dans ces conditions, on chauffa l'ampoule 4 à 1200°C à l'aide du four inférieur 9 pour faire fonctionner correctement le dispositif.

Le procédé de l'invention est compatible avec la présence d'un lingot supérieur à liquéfier puis solidifier.

Dans la réalisation décrite du procédé, les fours 7, 8 et 9 sont mobiles le long du creuset 3, l'interface cristal 2- liquide 1 restant à hauteur de la couche d'isolant 11 et de la fibre optique 5, ce qui permet d'accomplir la solidification. Le four 9 est conçu pour rester à hauteur de l'ampoule 4 ; il peut comprendre des portions étagées mises tour à tour en service quand elles passent devant l'ampoule 4. Il convient aussi de noter que l'ampoule 4 pourrait rester immobile et être chauffée par un four séparé des fours de chauffage du corps à solidifier ; elle serait alors

en communication avec le creuset 3 par une tuyauterie déformable.

**REVENDEICATIONS**

1. Dispositif de cristallogenèse, comprenant un creuset (3) dans lequel un corps liquide (1) est mis à solidifier pour former un cristal (2) et des premiers moyens de chauffage (7, 8) environnent le creuset (3) devant au moins le corps liquide (1), caractérisé en ce qu'il comprend une ampoule à gaz (4) communiquant avec une portion de fond du creuset et des seconds moyens de chauffage (9) réglables environnant l'ampoule.

2. Dispositif de cristallogenèse selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un isolant thermique (12) entre les premiers et les seconds moyens de chauffage.

3. Dispositif de cristallogenèse selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens d'observation d'une interface (6) entre le liquide et le gaz.

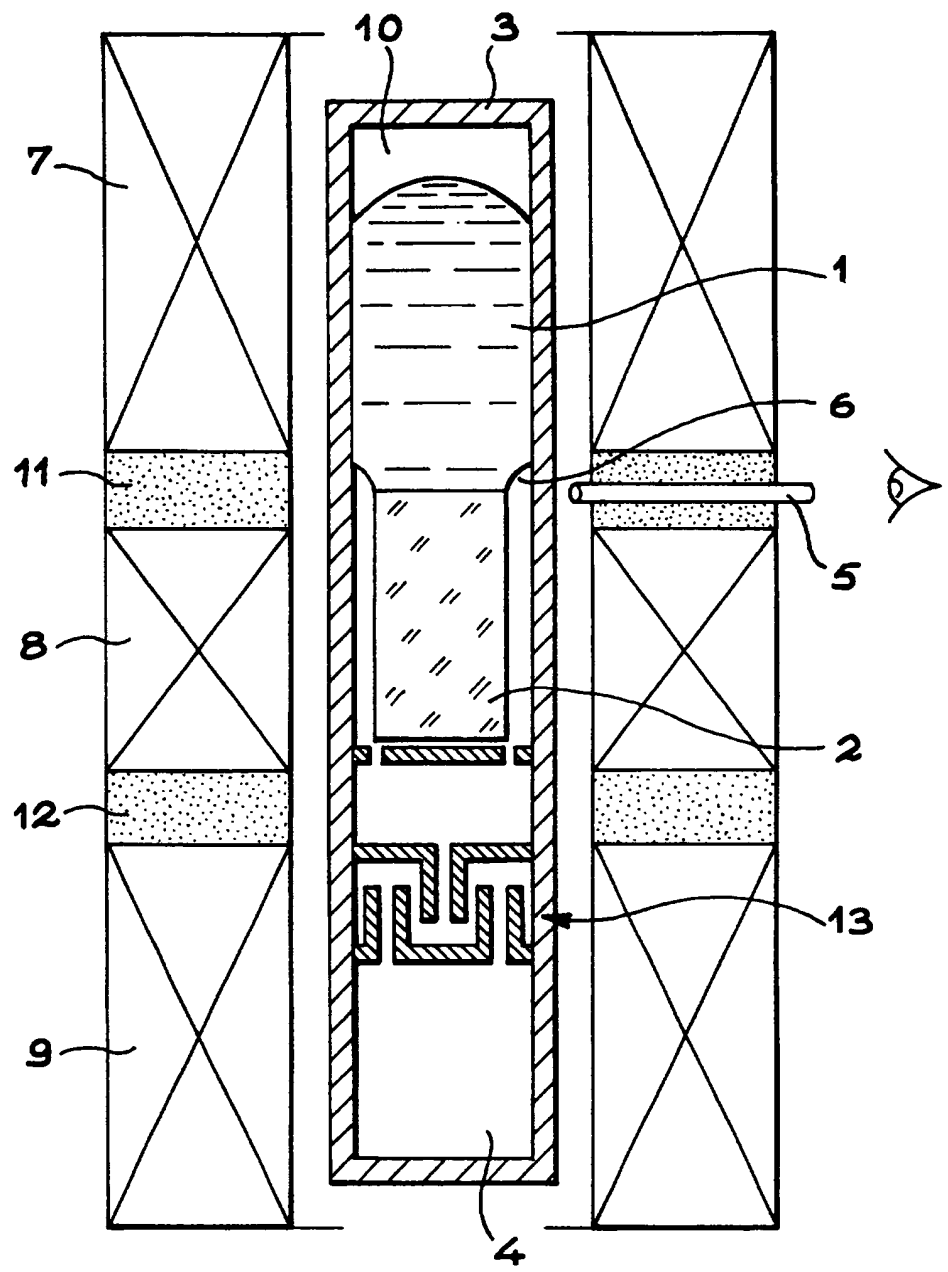
4. Dispositif de cristallogenèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ampoule communique au creuset par un passage à labyrinthe (13).

5. Procédé de cristallogenèse avec un dispositif conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une solidification progressive du corps liquide par un réglage des premiers moyens de chauffage et une création d'un jeu entre le corps solidifié et le creuset en établissant une surpression dans une région inférieure du creuset, où se trouve le corps solide, par rapport à une région de sommet du creuset, occupée



par du gaz, caractérisé en ce que la surpression est  
causée en réglant les seconds moyens de chauffage.

1 / 1





# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2806100

N° d'enregistrement  
nationalFA 586381  
FR 0003118

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 764 350 A (ADAMSKI JOSEPH A) 16 août 1988 (1988-08-16) * colonne 3, ligne 20 - colonne 4, ligne 63; figures 1,2 *	1,2	C30B35/00 C30B11/00 C30B29/10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 219 (C-0943), 22 mai 1992 (1992-05-22) & JP 04 042888 A (NIPPON MINING CO LTD), 13 février 1992 (1992-02-13) * abrégé *	1,4	
A,D	FR 2 757 184 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 19 juin 1998 (1998-06-19) * le document en entier *	1,5	
A	EP 0 565 415 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 13 octobre 1993 (1993-10-13) * revendication 1; figure 1 *	1,5	
A	US 5 037 621 A (KENNEDY JAMES J ET AL) 6 août 1991 (1991-08-06) * revendication 1 *	1,3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 novembre 2000		Cook, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**